

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 19 MAY 2004

WIPO

PCT

### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 16 487.1

**Anmeldetag:** 09. April 2003

**Anmelder/Inhaber:** Heraeus Tenevo AG,  
63450 Hanau/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung einer Vorform für optische  
Fasern

**IPC:** C 03 B 37/018

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. März 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Ebert

**Patentanmeldung****Heraeus Tenevo AG****5            Verfahren zur Herstellung einer Vorform für optische Fasern**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Vorform für optische Fasern durch Erzeugen einer mit Fluor dotierten  $\text{SiO}_2$ -Mantelglasschicht auf einem um seine Längsachse rotierenden Kernglaszylinder, indem einem Plasmabrenner eine siliziumhaltige Ausgangssubstanz zugeführt, diese in einer dem Plasmabrenner zugeordneten Plasmaflamme zu  $\text{SiO}_2$ -Partikeln oxidiert und die  $\text{SiO}_2$ -Partikel unter Gegenwart von Fluor auf der Zylindermantelfläche des Kernglaszylinders schichtweise abgeschieden und zu dem Mantelglas gesintert werden.

Ein derartiges Verfahren zur Herstellung einer Vorform für optische Fasern und eine gattungsgemäße Vorform sind in der DE 25 36 457 A1 beschrieben. Zur Herstellung der Vorform wird ein Kernglaszylinder aus undotiertem Quarzglas bereitgestellt, auf dessen Zylinderaußenmantel mit Fluor dotiertes Quarzglas als Mantelglasschicht abgeschieden wird. Zur Erzeugung der Mantelglasschicht wird ein induktionsgekoppelter Plasmabrenner eingesetzt, dem ein Gasstrom zugeführt wird, der eine wasserstofffreie Siliziumverbindung und Sauerstoff enthält. Außerdem wird in die dem Plasmabrenner zugeordnete Plasmaflamme eine fluorhaltige Verbindung eingeleitet. Aus den Ausgangssubstanzen bilden sich in der Plasmaflamme fluorhaltige  $\text{SiO}_2$ -Partikel. Diese werden auf dem um seine Längsachse rotierenden Kernglaszylinder schichtweise abgeschieden und unter Bildung der fluorhaltigen  $\text{SiO}_2$ -Mantelglasschicht auf der Kernglasschicht direkt gesintert.

Das beschriebene Verfahren zur Herstellung einer Vorform für optische Fasern wird auch als "POD-Verfahren" (Plasma Outside Deposition) bezeichnet. Der Kernglaszylinder wird in der Regel durch Oxidation oder durch Flammenhydrolyse siliziumhaltiger Ausgangssubstanzen mittels Verfahren hergestellt, die unter der Bezeichnung VAD-Verfahren (Vapor Phase Axial Deposition), OVD Verfahren (Outside Vapor Phase Deposition), MCVD-Verfahren (Modified Chemical Vapor Deposition) und PCVD Verfahren (oder auch PECVD-Verfahren; Plasma Enhan-

ced- Chemical Vapor Deposition) allgemein bekannt sind. Der Kernglaszylinder besteht meist aus undotiertem Quarzglas, kann aber auch die Brechzahl verändernde Dotierstoffe enthalten.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer Vorform für optische Fasern, durch Bereitstellen eines Mantelglasrohres aus mit Fluor dotiertem Quarzglas zur Umhüllung eines Kernglases, wobei zum Erzeugen des Mantelglasrohres einem Plasmabrenner eine siliziumhaltige Ausgangssubstanz zugeführt, diese in einer dem Plasmabrenner zugeordneten Plasmaflamme zu  $\text{SiO}_2$ -Partikeln oxidiert und die  $\text{SiO}_2$ -Partikel unter Gegenwart von Fluor auf der Zylindermantelfläche eines um seine Längsachse rotierenden Substratrohres aus Quarzglas schichtweise abgeschieden und gesintert werden.

Ein derartiges Verfahren ist in der US 6,253,580 B1 beschrieben. Zur Herstellung eines Mantelglasrohres aus fluordotiertem Quarzglas nach dem POD-Verfahren wird eine trockene Plasmaflamme erzeugt, in welcher  $\text{SiCl}_4$  zu  $\text{SiO}_2$ -Partikeln oxidiert, und diese auf einem Substratrohr abgeschieden und sofort verglast werden. Durch Einleiten von Fluor in die Plasmaflamme wird ein Mantelglasrohr aus fluordotiertem Quarzglas erhalten. Das Substratrohr besteht aus dotiertem oder aus undotiertem Quarzglas. Das so erhaltene Mantelglasrohr wird als Umhüllungsmaterial für ein Kernglas für die Herstellung einer Vorform für optische Fasern verwendet.

Durch Elongieren der Vorform in einem Ziehverfahren werden daraus optische Fasern erhalten. Diese werden unter anderem für die Übertragung energiereicher, ultravioletter Strahlung, beispielsweise für Anwendungen in der Spektroskopie, in der Medizintechnik oder in der Photolithographie zur Herstellung von Halbleiterbauelementen eingesetzt. Die entsprechenden Apparate und Maschinen sind häufig mit Excimerlasern bestückt, die energiereiche, gepulste Laserstrahlung einer Wellenlänge von 248 nm (KrF-Laser) oder von 193 nm (ArF-Laser) abgeben.

Kurzwellige UV-Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 190 nm und 250 nm kann im Quarzglas der Fasern Defekte erzeugen, die zu Absorptionen führen. Es sind verschiedene Schädigungsmechanismen und -verläufe beschrieben worden. Häufig zeigen die Quarzglasfasern eine allmähliche Abnahme der Transmission

von Beginn der Bestrahlung an. Die Transmission verringert sich bis zu einem "Plateauwert", ab dem sie sich auch bei längerer Bestrahlung nur noch wenig verändert. Dieser Effekt wird als „Fotodegradation“ bezeichnet. Das Ausmaß der Defektbildung und der Fotodegradation hängen von der Qualität des jeweiligen Quarzglas ab, die im Wesentlichen durch strukturelle Eigenschaften, wie Dichte, Brechzahlverlauf, Homogenität und chemische Zusammensetzung bestimmt wird. Ein wesentlicher Parameter ist dabei die Anzahl sogenannter "Vorläuferzentren". Darunter werden bereits anfänglich in der Quarzglasmatrix der Vorform oder der Faser vorhandene Defekte verstanden, die bei andauernder UV-Bestrahlung zum Anstieg der Absorption führen (induzierte Absorption). Es hat sich gezeigt, dass bei dem bekannten Verfahren - vermutlich infolge des UV-Anteils der Plasmaflamme - sowohl eine induzierte Absorption im UV-Wellenlängenbereich hervorgerufen wird, die zu einer geringen Anfangstransmission der optischen Faser führen kann, als auch „Vorläuferzentren“ in großer Zahl im Kernglaszylinder während der Abscheidung der Mantelglasschicht erzeugt werden, die zu einer verstärkten Fotodegradation in der Faser führen. Die nach dem bekannten Verfahren hergestellten Vorformen führen daher häufig zu einem ungünstigen Verhalten der daraus gezogenen Faser gegenüber kurzwelliger UV-Strahlung.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung einer Vorform bereitzustellen, aus der Fasern mit hoher Anfangstransmission im UV-Wellenlängenbereich und mit guter Beständigkeit gegenüber kurzwelliger UV-Strahlung erhalten werden können.

Diese Aufgabe wird ausgehend von dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß einerseits dadurch gelöst, dass zur Bildung und Abscheidung der SiO<sub>2</sub>-Partikel auf dem Kernglaszylinder eine Plasmaflamme eingesetzt wird, die ultraviolettes Licht einer Wellenlänge von 214 nm mit einer Intensität von mindestens 0,9 µW - ermittelt anhand der Plasmaflammenintensitätsmessung - abstrahlt.

Bei einer ersten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zur Bildung und Abscheidung der SiO<sub>2</sub>-Partikel auf dem Kernglaszylinder eine Plasmaflamme erzeugt, die eine Mindestintensität an ultravioletter Strahlung von 0,9 µW bei der Wellenlänge von 214 nm abstrahlt. Eine geeignete Methode für die Messung der

Plasmaflammenintensität im ultravioletten Wellenlängenbereich ist bisher in der Fachliteratur noch nicht beschrieben worden. Um die von der Plasmaflamme abgestrahlte UV-Strahlung quantitativ bestimmen zu können, wurde daher eine Methode entwickelt, deren Messaufbau und Messbedingungen weiter unten anhand

5 Figur 3 erläutert sind. Diese Messmethode wird im Folgenden auch als PFI-Methode (Plasma-Flammen-Intensitätsmessung) bezeichnet.

Anhand derartiger Messungen der Plasmaflammenintensität zeigte sich erwartungsgemäß, dass die abgestrahlte UV-Intensität mit der in das Plasma eingespeisten elektrischen Leistung zunimmt. Bei den bisherigen POD-Verfahren liegt

10 die Intensität der UV-Strahlung dieser Wellenlänge standardmäßig bei etwa 0,8  $\mu\text{W}$ . Es wurde gefunden, dass bei einer Erhöhung der Intensität an kurzweiliger UV-Strahlung der Plasmaflamme Vorformen erhalten werden, aus denen optische Fasern gezogen werden, die sich durch eine höhere Anfangstransmission im UV sowie ein besseres Schädigungsverhalten gegenüber energiereicher UV-

15 Strahlung auszeichnen.

Eine mögliche Erklärung für diesen überraschenden Effekt besteht darin, dass infolge der hohen UV-Intensität bei der Wellenlänge von 214 nm eine Defektbildung einsetzt, die von der Oberfläche des Kernglaszylinders nach Innen abnimmt. Es handelt sich dabei sowohl um solche Defekte, die eine Absorption im UV-

20 Bereich erzeugen (induzierte Absorption), als auch um „Vorläuferdefekte“. Diese Defekte bewirken wiederum eine Absorption mit einem Maximum, das ebenfalls im Bereich der Wellenlänge von 214 nm liegt, und die insbesondere im oberflächennahen Bereich besonders wirksam ist. Die so erzeugte "Eigenabsorption" des Kernglaszylinders vermindert daher die weitere Einwirkung von energiereichem

25 UV-Licht der Plasmaflamme, so dass das Eindringen der schädigenden UV-Strahlung in zentrale Schichten des Kernglaszylinders, wo die Ausbildung von Defekten und Vorläuferdefekten besonders kritisch ist, vermindert wird. Wesentlich ist, dass der Kernglaszylinder durch diese "Eigenabsorption" insbesondere von UV-Strahlung aus dem Wellenlängenbereich zwischen 190 und 240 nm ab-

30 geschirmt wird, denn diese Strahlung ist für das Auslösen von Defekten mit UV-Absorptionsbanden und deren Vorläuferdefekten im Kernglaszylinder entscheidend. UV-Strahlung mit einer Wellenlänge unterhalb von etwa 190 nm wird durch

die Luft- oder Eigenabsorption der Plasmaflamme weitestgehend vom Kernglaszylinder ferngehalten, während der vergleichsweise längerwellige UV-Strahlungsanteil der Plasmaflamme oberhalb von 240 nm keine nennenswerten Defekte in Quarzglas erzeugt.

- 5 Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird somit durch die rasche Erzeugung von UV-Strahlung absorbierenden Defekten die weitere Einwirkung schädlicher UV-Strahlung der Plasmaflamme auf den Kernglaszylinder verringert. Die aufgrund der hohen Intensität der Plasmaflamme verursachte Schädigung der Oberfläche des Kernglaszylinders bewirkt somit letztendlich nicht eine Erhöhung, sondern
- 10 überraschenderweise eine Verringerung der mittleren effektiven Schädigungsdosis pro Volumen an Kernglaszylindermaterial im Vergleich zu der Verfahrensweise nach dem Stand der Technik. Dabei ist die Phase des Abscheideprozesses entscheidend, bei dem noch keine oder eine nur dünne Mantelglasschicht auf dem Kernglaszylinder vorhanden ist. In einer späteren Phase des Abscheideprozesses
- 15 kann die UV-Intensität der Plasmaflamme auch wieder abgesenkt werden. Das Plasma wird mittels hochfrequentem Wechselstrom erzeugt. Die UV-Intensität der Plasmaflamme bei der Wellenlänge 214 nm wird durch die in das Plasma eingebrachte elektrische Leistung bestimmt. Je größer diese Leistung ist, um so größer ist im allgemeinen die UV-Intensität der Plasmaflamme, sofern keine dem entgegenwirkenden Maßnahmen getroffen werden, wie beispielsweise die Einleitung
- 20 eines UV-absorbierenden Gases in die Plasmaflamme. Das erfindungsgemäße Verfahren erweist sich als besonders vorteilhaft bei Vorformen, aus denen optische Fasern hergestellt werden, die in Verbindung mit ultravioletttem Licht geringer Wellenlänge eingesetzt werden sollen. Die so erzeugte Vorform weist insbesondere
- 25 im Zentrum eine vergleichsweise geringe Anzahl an Defekten und Vorläuferdefekten auf, so dass bei Einsatz einer Faser aus einer erfindungsgemäß hergestellten Vorform in Verbindung mit Excimerstrahlung von 248 nm und 193 nm sowohl eine hohe anfängliche Transmission im UV-Bereich als auch eine geringe induzierte Dämpfung beobachtet wird.
- 30 Dieses Ergebnis wurde für einen bestimmten Abstandsbereich zwischen der Oberfläche der sich bildenden Vorform (Kernglaszylinder bzw. darauf abgeschiedenes Mantelglas) und der Plasmaflamme gefunden. Es wird angenommen, dass

dieser Abstand einen geringen Einfluss auf die defekterzeugende Wirkung der UV-Strahlung hat, so dass sich bei anderen Abständen ähnliche oder geringfügig abweichende Resultate ergeben dürften. Die Plasmaflamme wird innerhalb einer Reaktionshülse erzeugt, die von einer Hochfrequenzspule umgeben ist. Diese gibt den Anregungsbereich für das Plasma vor, wenn auch der sichtbare Bereich der Plasmaflamme über das Ende der Hochfrequenzspule hinausragen kann. Zwecks einer definierten Angabe des Abstandes zwischen der Oberfläche der sich bildenden Vorform und der Plasmaflamme wird das der Vorform zugewandte Ende der Hochfrequenzspule als Ort der Plasmaflamme definiert. Gemessen von diesem Ort ergibt sich der in der Praxis eingestellte Abstandsbereich zwischen der Oberfläche der sich bildenden Vorform und der Plasmaflamme zwischen 60 mm und 90 mm

In einer bevorzugten Verfahrensweise wird eine Plasmaflamme eingesetzt, die Licht einer Wellenlänge von 214 nm mit einer Intensität im Bereich von 1,0  $\mu\text{W}$  bis 1,4  $\mu\text{W}$  abstrahlt.

UV-Strahlung von 214 nm oberhalb der angegebenen Intensitätsuntergrenze bewirkt eine besonders rasche Ausbildung der UV-Strahlung absorbierenden Schädigung, welche die weitere Einwirkung der UV-Strahlung der Plasmaflamme und die damit einhergehende Defektbildung im Zentrum des Kernglaszylinders vermindert. Bei einer Intensität oberhalb der genannten Obergrenze überwiegt die Stärke der im Randbereich verursachten Schädigungen deren absorbierende und abschirmende Wirkung.

Es hat sich auch als günstig erwiesen, die Zylindermantelfläche des Kernglaszylinders beim Abscheiden von  $\text{SiO}_2$  auf einer Oberflächentemperatur im Bereich zwischen 1550°C und 2000°C, vorzugsweise im Bereich zwischen 1700°C und 1900°C, zu halten, mit der Maßgabe, dass der Kernglaszylinder einen Außendurchmesser von mindestens 40 mm, vorzugsweise von mindestens 60 mm aufweist.

Beim Abscheideprozess kommt es zu einer Erwärmung des Kernglaszylinders, die dazu führt, dass Diffusionsvorgänge schneller ablaufen. Dadurch können beispielsweise Verunreinigungen leichter in das Zentrum des Kernglaszylinders ge-

langen, oder es können vorgegebene Konzentrationsprofile einer Dotierstoffverteilung beeinträchtigt werden. Daher ist es wünschenswert, die Erwärmung des Kernglaszylinders beim Abscheiden möglichst gering zu halten. Andererseits ist eine gewisse Erwärmung zum Abscheiden und Sintern der Mantelglasschicht unumgänglich. Die Temperatur nimmt von der Zylindermantelfläche des Kernglaszylinders aus nach innen hin ab. Im Innern des Kernglaszylinders herrscht somit eine niedrigere Temperatur als im Bereich der Zylindermantelfläche. Bei Einsatz eines Kernglaszylinders mit dem Außendurchmesser von mindestens 40 mm, vorzugsweise mindestens 60 mm und in Verbindung mit der genannten Oberflächentemperatur - die im Auftreffpunkt der Plasmaflamme auf der Oberfläche des Kernglaszylinders (oder im Auftreffpunkt der Verlängerung der Hauptausbreitungsrichtung der Plasmaflamme in Richtung auf die Oberfläche) - gemessen wird, herrscht im Zentrum des Kernglaszylinders offenbar eine so geringe Temperatur, dass sich Diffusionsvorgänge wenig bemerkbar machen. Dadurch werden Reinheit und Reproduzierbarkeit der Fasereigenschaften verbessert und die Einhaltung der Vorgaben für das Brechzahlprofil und der Dämpfungseigenschaften des Kernglaszylinders wird erleichtert.

Im Hinblick auf eine hohe Transmission hat es sich weiterhin als vorteilhaft erwiesen, wenn die  $\text{SiO}_2$ -Partikel auf der Zylindermantelfläche in Schichten mit einer Schichtdicke abgeschieden werden, derart, dass sie in der optischen Faser Lagen mit Lagenstärken von maximal  $0,05 \mu\text{m}$  ergeben.

Durch die Ausbildung dünner Schichten auf der Zylindermantelfläche wird in Abhängigkeit vom Ausziehverhältnis zwischen Vorform und Faser erreicht, dass diese Schichten in der aus der Vorform gezogenen optischen Faser in Lagen mit Dicken von weniger als  $0,05 \mu\text{m}$  vorliegen. Diese Lagenstärke liegt deutlich unterhalb der Wellenlänge des in der Faser geführten Lichts, so dass Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Lagen und dem Licht vermieden werden. Im Gegensatz hierzu können dickere Schichten, welche in der optischen Faser zu Lagen mit einer Dicke von mehr als  $0,1 \mu\text{m}$  führen, und die somit in der Größenordnung der Wellenlänge des darin geführten Lichtes liegen, die optische Transmission beeinträchtigen. Der Kerndurchmesser einer typischen Multimodefaser liegt bei  $200 \mu\text{m}$ . Bei Einsatz eines Kernglaszylinders mit einem Außendurchmesser von 70 mm er-



gibt sich ein Ausziehverhältnis von 350, so dass bei diesem Beispiel vorteilhafte Schichtdicken der Mantelglasschicht erfindungsgemäß bei weniger als 15 µm liegen.

- Die oben angegebene Aufgabe wird ausgehend von dem eingangs beschriebenen
- 5 Verfahren zur Herstellung einer Vorform unter Einsatz eines Mantelglasrohres erfindungsgemäß auch dadurch gelöst, dass das Mantelglasrohr auf den Kernglaszylinder aufkollabiert wird, und dass vor dem Aufkollabieren das Substratrohr entfernt wird.

- Bei dieser Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Träger für das
- 10 POD-Verfahren nicht der Kernglaszylinder eingesetzt, sondern ein Substratrohr aus Quarzglas. Dabei kommt es infolge des UV-Anteils der Plasmaflamme beim Abscheideprozess zwangsläufig zu einer Bildung von Defekten in der Quarzglasmatrix des Substratrohres, wie oben bereits erläutert.

- Dadurch, dass das Substratrohr vor dem Aufkollabieren des Mantelglasrohres
- 15 entfernt wird, hat jedoch die Schädigung des Substratrohres keine Auswirkung auf das Kernglas der Vorform und auf die daraus erhaltene Faser. Der Kernglaszylinder bleibt bei dieser Verfahrensvariante somit vollkommen unbeeinflusst von der UV-Strahlung der Plasmaflamme.

- Die im Mantelglas herstellungsbedingt erzeugten UV-absorbierenden Defekte und
- 20 Vorläuferdefekte wirken sich auf die Dämpfung und Strahlenbeständigkeit der Faser nur wenig aus, da zum einen die Fluordotierung die Defektbildung vermindert und zu anderen die im Mantelglas geführte Intensität bei einer Multimodefaser mit einer typischen Numerischen Apertur (NA) von 0,22 und einem Kerndurchmesser von 200 µm gering ist. Die so erhaltenen Multimodefasern zeichnen sich durch
- 25 eine geringe Absorption bei einer Wellenlänge von 214 nm aus, die bei deutlich weniger als 1 db/m, in der Regel sogar weniger als 0,7 db/m, liegt.

Das Substratrohr kann mechanisch (durch Schleifen, Polieren, Bohren) oder chemisch (durch Ätzen) entfernt werden. Die letztgenannte Verfahrensweise hat sich besonders bewährt.

Dadurch, dass das Substratrohr durch Ätzen entfernt wird, wird ein Eintragen von Verunreinigungen durch mechanische Werkzeuge oder Abrassivmittel in die auf dem Substratrohr abgeschiedene Mantelglasschicht vermieden.

Das Substratrohr kann nach Abschluss des POD-Verfahrens entfernt werden. Es hat sich aber als besonders günstig erwiesen, das Substratrohr während des Erzeugens des Mantelglasrohres durch Einleiten eines Ätzgases in dessen Innenbohrung abzuätzen.

Durch Abätzen des Substratrohres während des POD-Verfahrens wird die Prozesszeit - im Vergleich zu einem nachträglichen Abätzen - insgesamt verkürzt, wodurch die Prozesskosten reduziert und eine unerwünschte Diffusion von Fluor infolge eines Heißprozesses verringert wird. Gleichzeitig kann das Ätzgas zur Stabilisierung der Innenbohrung einen vorgegebenen Innendruck erzeugen.

Als Ätzgas wird vorzugsweise  $\text{SF}_6$  eingesetzt.

$\text{SF}_6$  bewirkt ein rasches Abätzen des Quarzglas unter Bildung von flüchtiger Verbindungen von Silizium und Fluor und es wirkt gleichzeitig einer Ausdiffusion von Fluor aus dem Mantelglasrohr entgegen.

Um einerseits eine ausreichende thermische Belastbarkeit des Substratrohres zu gewährleisten und andererseits das Abätzen zu erleichtern, wird ein Substratrohr eingesetzt, das eine Wandstärke im Bereich zwischen 2 und 10 mm aufweist.

Bei der nach diesem Verfahren erhaltenen Vorform sind in der an die innere Mantelglasoberfläche angrenzenden Kontaktfläche keine oder wenige durch UV-Strahlung verursachten Defekte vorhanden, so dass eine aus dieser Vorform gezogene Multimodefaser bei einer Wellenlänge von 214 nm eine Dämpfung von maximal 1 db/m aufweist.

Die erfindungsgemäß hergestellte Vorform wird besonders bevorzugt zur Herstellung von Fasern für die Übertragung von UV-Strahlung hoher Energiedichte im Wellenlängenbereich zwischen 190 und 250 nm eingesetzt. Sie ist aufgrund ihrer hohen Transmission und ihrer Strahlenbeständigkeit insbesondere für die Übertragung von energiereicher Excimerlaser-UV-Strahlung mit Wellenlängen von 248 nm und 193 nm gut geeignet.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und einer Patentzeichnung näher erläutert. In der Zeichnung zeigen im Einzelnen

**Figur 1** das POD-Verfahren zur Herstellung einer Vorform in schematischer Darstellung,

5 **Figur 2** einen radialen Querschnitt einer nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Vorform in schematischer Darstellung,

**Figur 3** den zur Messung der Intensität der Plasmaflamme im UV-Wellenlängenbereich eingesetzten Messaufbau nach der PFI-Methode,

10 **Figur 4** ein Diagramm zur Absorption der im Kernglaszylinder erzeugten Schädigungen durch den UV-Anteil der Plasmaflamme, und

**Figur 5** ein Diagramm zur optischen Dämpfung verschiedener optischer Fasern im Wellenlängenbereich zwischen 200 und 350 nm.

In **Figur 1** ist schematisch das Verfahren zur Herstellung einer Vorform für sogenannte Multimode-Fasern mit stufenförmigen Brechungsindexprofil dargestellt. 15 Hierzu wird ein Stab 3 aus hochreinem, undotiertem synthetischem Quarzglas mit einem Durchmesser von 85 mm bereitgestellt und mittels eines "Plasma-Outside-Deposition-Verfahrens" (POD-Verfahren) mit einem Mantel 4 aus fluordotiertem Quarzglas beschichtet. Einem Plasmabrenner 1 werden hierzu  $\text{SiCl}_4$ , Sauerstoff und  $\text{SF}_6$  zugeführt und in einer dem Plasmabrenner 1 zugeordneten Brennerflamme 2 zu  $\text{SiO}_2$ -Partikeln umgesetzt. Die Hauptausbreitungsrichtung der Plasmaflamme 2 ist durch eine punktierte Linie 5 angedeutet. Indem der Plasmabrenner 1 entlang des Stabes 3 reversierend von einem Ende zum anderen Ende bewegt wird, werden die  $\text{SiO}_2$ -Partikel schichtweise auf der Zylindermantelfläche des 20 um seine Längsachse 6 rotierenden Stabes 3 abgeschieden. Auf diese Weise gelingt es, hohe Fluorkonzentrationen von mehr als 3 Gew.-% in dem Quarzglasnetzwerk des Mantels 4 einzubinden. Die Plasmaflamme 2 wird innerhalb einer Reaktionshülse 8 aus Quarzglas erzeugt, das von einer Hochfrequenzspule 7 umgeben ist. Die Hochfrequenzspule 7 hat eine Höhe von ca. 92 mm und sie wird 25 von der Reaktionshülse 8 um ca. 7,5 mm überragt. Zwischen dem oberen Ende 30

der Hochfrequenzspule 7 und der Oberfläche des Stabes 3 wird ein Abstand von 65 mm eingestellt, der auch im Verlaufe des Abscheideprozesses nicht verändert wird.

Erfindungsgemäß wird die Stärke des Plasmas durch Einspeisen einer entsprechenden elektrischen Leistung so eingestellt, dass die Plasmaflamme 2 UV-Strahlung einer Wellenlänge von 214 nm mit einer Intensität von 1,3  $\mu$ W abstrahlt. Dadurch werden in dem Stab 3 und insbesondere in den oberflächennahen Bereichen des Stabes 3 Defekte und Vorläuferdefekte erzeugt, die eine Absorption im Wellenlängenbereich zwischen 190 und 250 nm bewirken und die weiter unten anhand der Figuren 4 und 5 noch näher erläutert werden.

Im Bereich des Auftreffpunktes der Plasmaflamme 2 auf der Oberfläche des Stabes 3 bzw. des Mantels 4 wird mittels einer IR-Kamera kontinuierlich die Oberflächentemperatur gemessen. Mit zunehmendem Außendurchmesser der sich bildenden Vorform nimmt die Oberfläche zu und damit die Oberflächentemperatur ab. Um im Bereich der Oberfläche eine konstante Temperatur von 1800 °C aufrecht zu erhalten, wird die Intensität der Plasmaflamme 2 fortlaufend erhöht.

Die Rotationsgeschwindigkeit des Stabes 3 und die Translationsgeschwindigkeit des Plasmabrenners 1 werden so eingestellt, dass die einzelnen Mantelglasschichten eine mittlere Stärke von etwa 12  $\mu$ m aufweisen. Diese führen bei einem Ausziehverhältnis von Vorform und Faser zu einer Multimodefaser mit einem Kerndurchmesser von 200  $\mu$ m und zu Mantelglas-Lagen mit Lagenstärken um 0,03  $\mu$ m, die deutlich unterhalb der Arbeitswellenlänge beim bestimmungsgemäßen Einsatz der Faser liegen und daher deren Transmissionseigenschaften nicht beeinträchtigen.

**Figur 2** zeigt die nach dem Verfahren erhaltene Vorform in einem radialen Querschnitt. Die Bezugsziffer 21 ist der Vorform für optische Fasern insgesamt zugeordnet. Die Vorform besteht aus einem Kern 22 aus reinem Quarzglas, das einen Brechungsindex bei 633 nm von 1,4571 aufweist, und aus einem Mantel 23 aus fluordotiertem Quarzglas, das bei einer Wellenlänge von 633 nm einen Brechungsindex von 1,440 aufweist. Der Fluorgehalt des Mantelglases liegt bei 5 Gew.-%. Der Gehalt an Hydroxylgruppen im Kern 22 liegt bei 700 Gew.-ppm.

Der Kern 22 hat einen Durchmesser von 85 mm, und der Mantel 23 einen Außendurchmesser von 93,5 mm. Im Bereich der Kontaktfläche zwischen Kern 22 und Mantel 23 ist ein in den Kern 22 hineinreichender Bereich durch punktierte Linien angedeutet, der eine mit strukturellen Defekten besonders stark durchsetzte „Schädigungsschicht“ 24 andeutet. Die Defekte der Schädigungsschicht 24 werden während des Abscheideprozesses infolge der hohen UV-Intensität der Plasmaflamme 2 erzeugt. Die Dichte dieser Defekte nimmt innerhalb der Schädigungsschicht 24 und auch innerhalb des Kerns 22 von außen nach innen ab, so dass eine genaue Dicke nicht angegeben werden kann.

- 10 Nachfolgend wird die für die Messung der UV-Intensität der Plasmaflamme verwendete Messmethode und der Messaufbau anhand von **Figur 3** beschrieben:

Bei der hier eingesetzten PFI-Methode zur Plasmaflammenintensitätsbestimmung wird ein Teil des Flammenzentrums der Plasmaflamme 2 auf eine kalibrierte Fotodiode 31 abgebildet. Mit einer  $\text{CaF}_2$ -Linse 32, die sich in einem Abstand von 23 cm vom Zentrum der Plasmaflamme 2 befindet, wird ein Beobachtungspunkt aus dem Flammenzentrum auf eine Polymicro UVMI-Faser 33 einer Länge von 50 cm abgebildet. Das vordere Faserende hat von der Längsachse der  $\text{CaF}_2$ -Linse 32 einen Abstand von 9,48 cm. Das am anderen Faserende der UVMI-Faser 33 aus tretende Licht wird nach Durchlaufen eines Bandpassfilters 34, der ein Maximum der Transmission bei einer Wellenlänge um 214 nm aufweist, auf die Fotodiode 31 gelenkt. Die Fläche der Fotodiode 31 wird hierbei nicht vollständig ausgeleuchtet. Wichtige Kenngrößen der optischen Komponenten für diese Messung der UV-Intensität der Plasmaflamme bei einer Wellenlänge von 214 nm sind:

CaF<sub>2</sub>-Linse 32:

- 25 Brennweite 94,8 mm; Transmission 92,4%

UVMI-Faser 33:

Länge: 0,5 m; Kerndurchmesser: 200 µm; Transmission 84,3%, NA = 0,22

Bandpassfilter 34:

Mittenwellenlänge: 214 nm; FWHM-Bandbreite: 10 nm; Transmission: 17,3 %

- 30 Fotodiode 31:

Photostrom/Lichtleistung : 0,77 mA/mW

Die eingesetzte UVMI-Faser 33 ist mit Wasserstoff beladen und weist im Messbereich der UV-Strahlung keine Fotodegradation auf. Die Fotodegradation der übrigen Komponenten ist zu vernachlässigen.

- Die Durchmesser D des Beobachtungspunktes resultiert aus der Numerischen Apertur (NA) der Faser 33 und der Brennweite der eingesetzten Linse 32 zu:

$$D = 2 \cdot \tan(\arcsin(NA)) \cdot 9,48 \text{ cm} = 4,2 \text{ cm}.$$

- Die Blickrichtung erfolgt nicht senkrecht zur vertikal verlaufenden Hauptausbreitungsrichtung 35 der Plasmaflamme 2, sondern in einem Winkel von ca. 82° dazu, wie dies die Winkelangabe zur Horizontalen 36 ausweist. Als Beobachtungspunkt innerhalb der Plasmaflamme 2 wird der Bereich maximaler Intensität am oberen Rand der Reaktionshülse 8 (und außerhalb dieser) gewählt, welche die Spule 7 um 5 -10 mm überragt. Es ist anzunehmen, dass innerhalb der Reaktionshülse 8 auch eine noch höhere UV-Intensität gemessen werden könnte, was aber in der Praxis nur mit großem Aufwand zu bestimmen ist. Die Messung liefert als Ergebnis eine integrale Intensität über einen Bereich der Plasmaflamme 2, der in Figur 3 als Projektion 30 des Messflecks auf die umhüllende der Plasmaflamme 2 angedeutet ist.

- Das Diagramm von **Figur 4** zeigt schematisch über dem Wellenlängenbereich zwischen 180 nm und 360 nm die relative Transmission (bezogen auf die Anfangstransmission) von Quarzglas nach der Schädigung infolge der UV-Strahlung der Plasmaflamme 2. Die dabei erzeugten Defekte rufen einen Absorptionsverlauf 41 hervor, für den eine ausgeprägte Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von 214 nm charakteristisch ist. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Absorptionsbande 41 im Wesentlichen durch die Überlagerung der Absorptionen zweier Defektarten ergibt. Die eine dieser Defektarten zeigt einen Absorptionsverlauf mit ausgeprägtem Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 214 nm (hervorgerufen durch sogenannte E'-Zentren; Linie 42) und die andere bewirkt im Wellenlängenbereich um 265 nm einen flachen Absorptionsverlauf (hervorgerufen durch sogenannte NBOH-Zentren; Linie 43). Insgesamt bewirken die so erzeugten Defekte nachfolgend eine Absorption UV-Strahlung der Plasmaflamme 2 im Wel-

lenlängenbereich zwischen 180 nm und 260 nm und damit eine Verringerung der UV-Belastung des Zentrums der Kernglasschicht 22 (Figur 2).

In dem Diagramm von **Figur 5** ist auf der y-Achse die an optischen Fasern gemessene Dämpfung in dB/m, und auf der x-Achse die Wellenlänge aufgetragen.

- 5 Die obere der beiden dargestellten Kurven 51 zeigt den Dämpfungsverlauf über dem Wellenlängenbereich von 200 bis 350 nm bei einer nach dem Stand der Technik hergestellten optischen Faser mit einer Intensität der Plasmaflamme von 0,7  $\mu$ W beim POD-Prozess. Die darunter liegende Kurve 52 zeigt den Dämpfungsverlauf bei einer optischen Faser, die aus einer nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Vorform hergestellt worden ist (mit einer Intensität der Plasmaflamme von 1,2  $\mu$ W beim POD-Prozess).

- 10 Daraus ist ersichtlich, dass die optische Dämpfung, insbesondere bei kurzen Wellenlängen im Bereich zwischen 210 und 300 nm bei der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten optischen Fasern 52 geringer ist als bei
- 15 der nach dem Standardverfahren hergestellten Faser 51. Die Faser 52 zeigt insbesondere im Bereich der Wellenlängen um 215 nm und 265 nm ein deutlich geringere Absorption und ist daher für Anwendungen für die Übertragung ultravioletter Strahlung, insbesondere für die Übertragung von energiereicher UV-Strahlung einer Wellenlänge von 248 nm und 193 nm, gut geeignet.

- 20 Alternativ zu dem anhand Figur 1 erläuterten Verfahren wird die Mantelglasschicht mittels POD-Verfahren auf einem Substratrohr aus Quarzglas abgeschieden. Das Substratrohr hat einen Außendurchmesser von 86 mm und eine Wandstärke von 4 mm.

- Während des Abscheideprozesses wird in die Bohrung des Substratrohres ein
- 25 Ätzgasstrom aus  $\text{SF}_6$  eingeleitet. Auf dem Substratrohr wird wie anhand Figur 1 beschreiben eine Mantelglasschicht mit einer Dicke von ca. 4,3 mm erzeugt. Der Ätzgasstrom aus  $\text{SF}_6$  ist so bemessen, dass unmittelbar vor Abschluss des Außenabscheideprozesses das Substratrohr vollständig abgetragen, und lediglich das Mantelglasrohr mit einer Wandstärke von ca. 4 mm erhalten wird.

- 30 Zur Herstellung einer Vorform wird das Mantelglasrohr auf einen Kernstab mit einem Durchmesser von 85 mm aufkollabiert. Die Vorform zeichnet sich dadurch

aus, dass ihr Kernglas trotz eines im POD-Verfahren erzeugten Mantels keinerlei Defekte aufweist, die durch UV-Strahlung – etwa der Plasmaflamme – entstanden sind. Aus der Vorform wird eine Multimodefaser mit einem Kerndurchmesser von 200  $\mu\text{m}$  gezogen. Diese weist bei einer Wellenlänge von 214 nm eine anfängliche Dämpfung von 0,6 dB/m auf. Die Faser wurde außerdem einem UV-Bestrahlungstest unterworfen, wobei eine 2 m lange Faser mit 200  $\mu\text{m}$  Kerndurchmesser vier Stunden lang mit einer Deuteriumlampe bestrahlt wurde. Die in die Faser eingekoppelte Leistung betrug hierbei 70 nW/nm bei der Wellenlänge 214 nm. Unter diesen Bedingungen wurde eine Zusatzdämpfung von 4dB bei 214 nm festgestellt.

Die aus der Vorform gezogenen Fasern zeichnen sich durch hohe Transmission für UV-Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 190 und 250 nm und durch eine gute UV-Strahlenbeständigkeit aus.



**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung einer Vorform für optische Fasern, durch Erzeugen eines mit Fluor dotierten  $\text{SiO}_2$ -Mantelglases (4) auf einem um seine Längsachse (6) rotierenden Kernglaszylinder (3), indem einem Plasmabrenner (1) eine siliziumhaltige Ausgangssubstanz zugeführt wird, diese in einer dem Plasmabrenner (1) zugeordneten Plasmaflamme (2) zu  $\text{SiO}_2$ -Partikeln oxidiert und die  $\text{SiO}_2$ -Partikel unter Gegenwart von Fluor auf der Zylindermantelfläche des Kernglaszylinders (3) schichtweise abgeschieden und zu dem Mantelglas (4) gesintert werden, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bildung und Abscheidung der  $\text{SiO}_2$ -Partikel auf dem Kernglaszylinder (3) eine Plasmaflamme (2) eingesetzt wird, die ultraviolettes Licht einer Wellenlänge von 214 nm mit einer Intensität von mindestens  $0,9 \mu\text{W}$  - ermittelt anhand der Plasmaflammenintensitätsmessung - abstrahlt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Plasmaflamme (2) eingesetzt wird, die Licht einer Wellenlänge von 214 nm mit einer Intensität im Bereich von  $1,0 \mu\text{W}$  bis  $1,4 \mu\text{W}$  abstrahlt.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zylindermantelfläche des Kernglaszylinders (3) beim Abscheiden von  $\text{SiO}_2$  auf einer Oberflächentemperatur im Bereich zwischen  $1550^\circ\text{C}$  und  $2000^\circ\text{C}$  gehalten wird, und dass der Kernglaszylinder (3) einen Außendurchmesser von mindestens 40 mm aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Zylindermantelfläche des Kernglaszylinders (3) beim Abscheiden von  $\text{SiO}_2$  auf einer Oberflächentemperatur im Bereich zwischen  $1700^\circ\text{C}$  und  $1900^\circ\text{C}$  gehalten wird, und dass der Kernglaszylinder (3) einen Außendurchmesser von mindestens 60 mm aufweist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die  $\text{SiO}_2$ -Partikel auf der Zylindermantelfläche in Schichten mit einer Schichtdicke abgeschieden werden, derart, dass sie in der optischen Faser Lagen mit Lagenstärken von maximal  $0,05 \mu\text{m}$  ergeben.
- 5 6. Verfahren zur Herstellung einer Vorform für optische Fasern, durch Bereitstellen eines Mantelglasrohres aus mit Fluor dotiertem Quarzglas zur Umhüllung eines Kernglases, wobei zum Erzeugen des Mantelglasrohres einem Plasmabrenner eine siliziumhaltige Ausgangssubstanz zugeführt, diese in einer dem Plasmabrenner zugeordneten Plasmaflamme zu  $\text{SiO}_2$ -Partikeln  
10 oxidiert und die  $\text{SiO}_2$ -Partikel unter Gegenwart von Fluor auf der Zylindermantelfläche eines um seine Längsachse rotierenden Substratrohres aus Quarzglas schichtweise abgeschieden und gesintert werden, dadurch gekennzeichnet, dass das Mantelglasrohr auf den Kernglaszylinder aufkollabiert wird, und dass vor dem Aufkollabieren das Substratrohr entfernt wird.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Substratrohr durch Ätzen entfernt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Substratrohr während des Erzeugens des Mantelglasrohres durch Einleiten eines Ätzgases in dessen Innenbohrung abgeätzt wird.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Ätzgas  $\text{SF}_6$  eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein Substratrohr eingesetzt wird, das eine Wandstärke im Bereich zwischen 2 mm und 10 mm aufweist.

## Zusammenfassung

### Verfahren zur Herstellung einer Vorform für optische Fasern

Bei einem bekannten Verfahren zur Herstellung einer Vorform für optische Fasern wird ein mit Fluor dotiertes  $\text{SiO}_2$ -Mantelglas auf einem um seine Längsachse rotierenden Kernglaszylinder erzeugt, indem einem Plasmabrenner eine siliziumhaltige Ausgangssubstanz zugeführt wird, diese in einer dem Plasmabrenner zugeordneten Plasmaflamme zu  $\text{SiO}_2$ -Partikeln oxidiert und die  $\text{SiO}_2$ -Partikel unter Gegenwart von Fluor auf der Zylindermantelfläche des Kernglaszylinders schichtweise abgeschieden und zu dem Mantelglas gesintert werden. Um hiervon ausgehend ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung einer Vorform bereitzustellen, aus der optische Multimodefasern (52) erhalten werden können, die sich gegenüber den nach dem Standardverfahren hergestellten Fasern (51) durch hohe Anfangstransmission im UV-Wellenlängenbereich und guter Beständigkeit gegenüber kurzweiliger UVStrahlung, insbesondere im Wellenlängenbereich zwischen 210 und 300 nm, auszeichnen, wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, dass zur Bildung und Abscheidung der  $\text{SiO}_2$ -Partikel auf dem Kernglaszylinder eine Plasmaflamme eingesetzt wird, die ultraviolette Licht einer Wellenlänge von 214 nm mit einer Intensität von mindestens  $0,9 \mu\text{W}$  - ermittelt anhand der Plasmaflammenintensitätsmessung - abstrahlt. (Fig. 5)

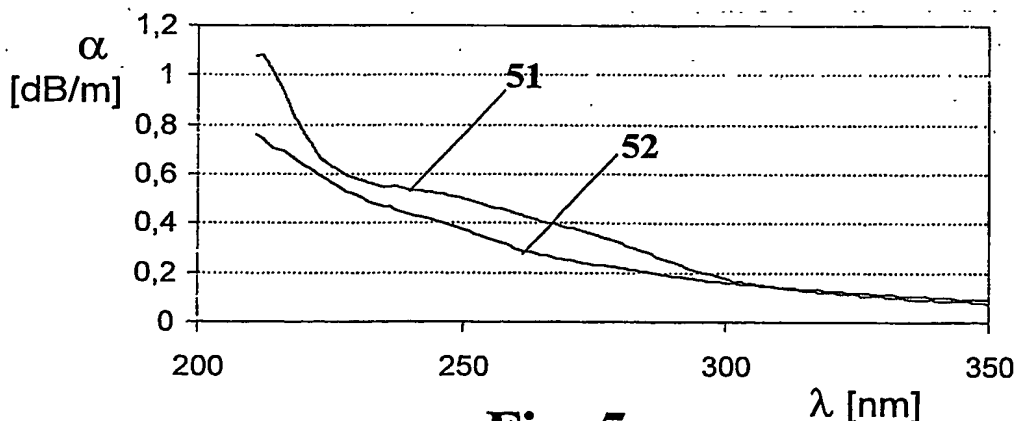
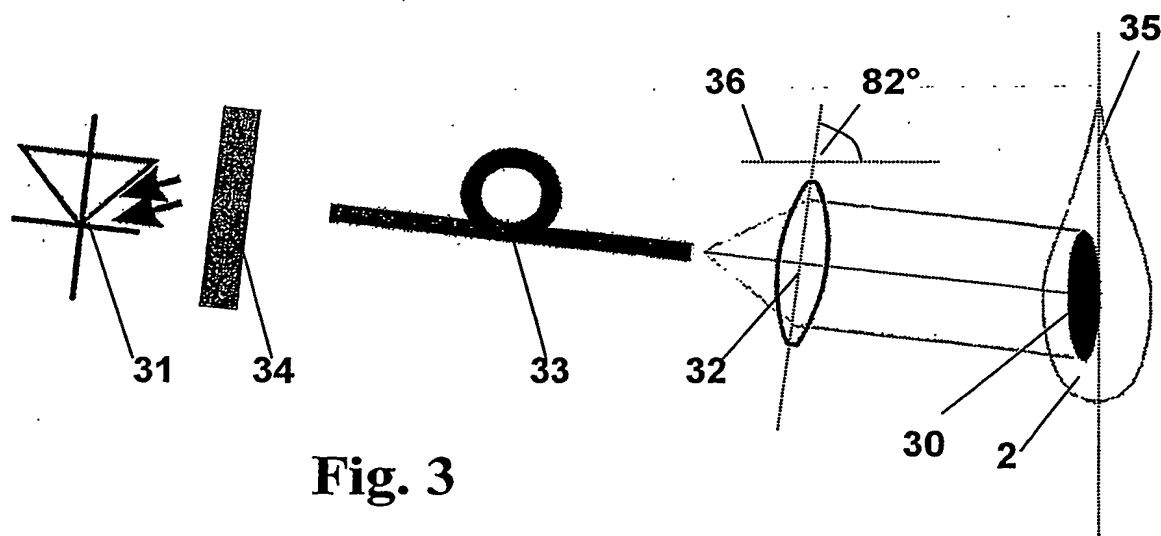
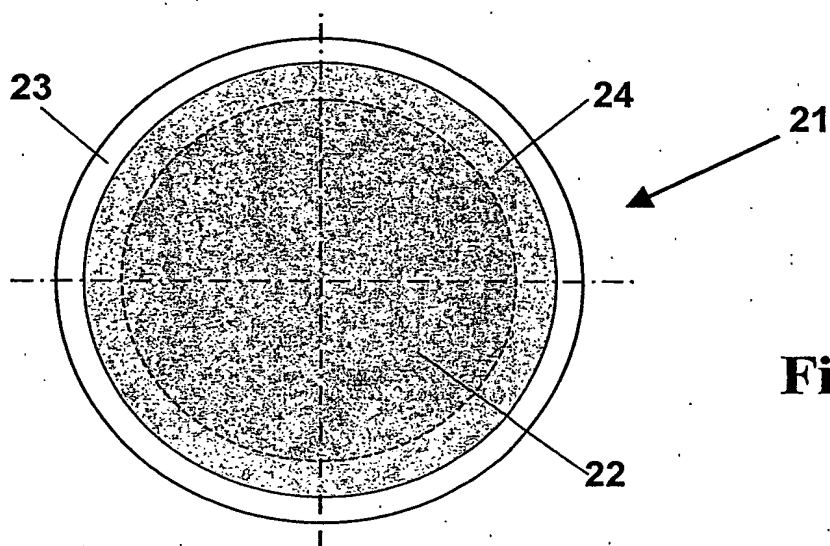
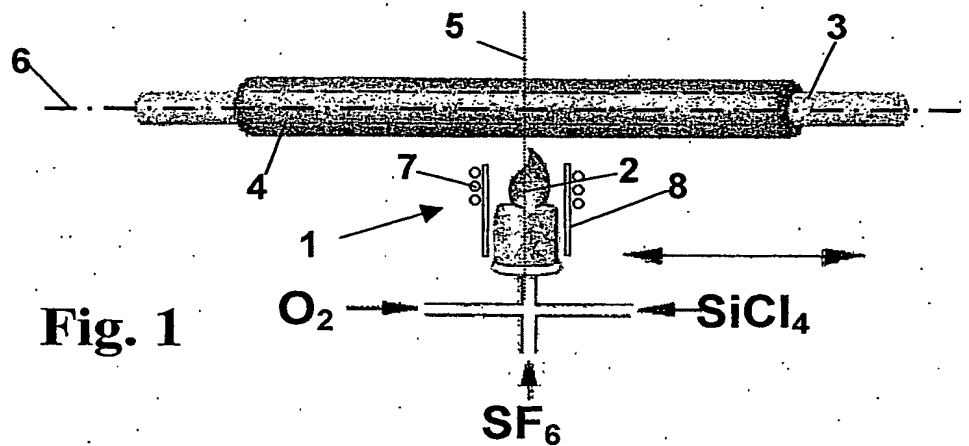


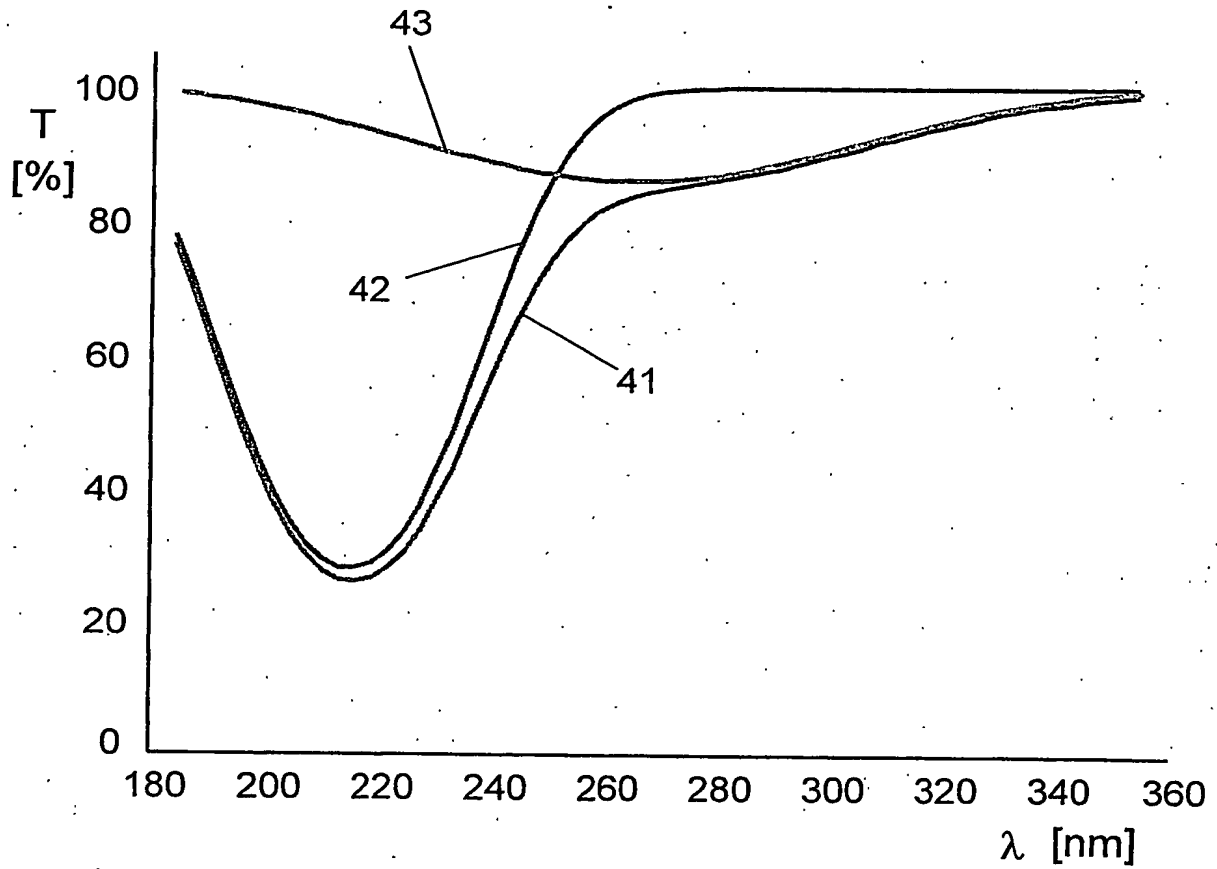
Fig. 5

- 19 -

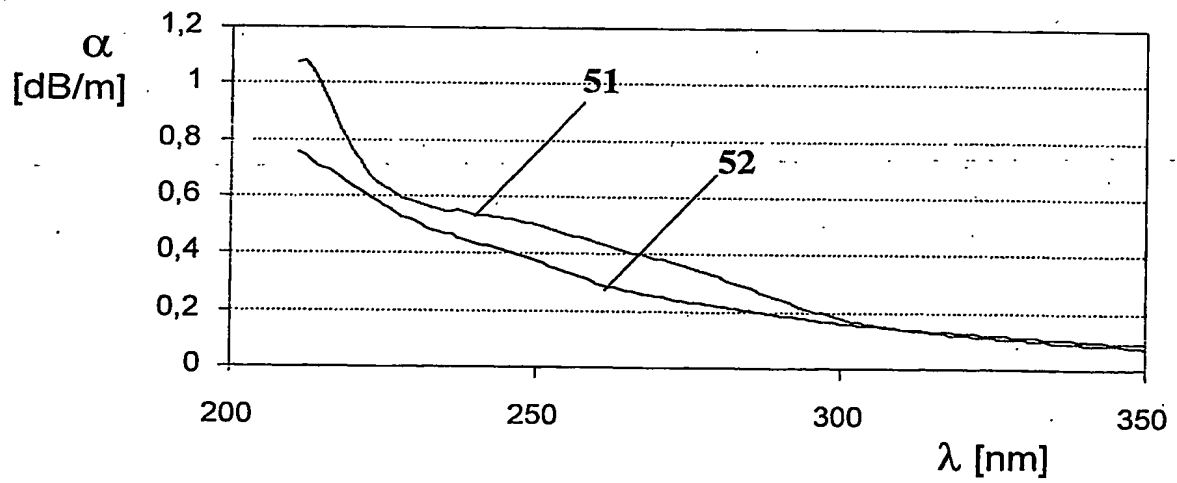
1/2



- 20 -  
2/2



**Fig. 4**



**Fig. 5**

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**